

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 4 MAR 2004	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 01 040.8 —

**Anmeldetag:** 13. Januar 2003 —

**Anmelder/Inhaber:** Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE;  
Stockhausen GmbH & Co KG,  
47805 Krefeld/DE.

**Bezeichnung:** Aufreinigung eines Monomers durch  
Extraktion mit einem Phasenbildner  
und Kristallisation

**IPC:** C 07 B, C 07 C, B 01 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Januar 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Klostermeyer

**AUFREINIGUNG EINES MONOMERS DURCH EXTRAKTION MIT EINEM  
PHASENBILDNER UND KRISTALLISATION**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufreinigung eines eine Doppelbindung aufweisenden, sauren Monomers, eine Vorrichtung zur Synthese eines eine Doppelbindung aufweisenden, sauren Monomers, ein Verfahren zur Herstellung eines  
10 eine Doppelbindung aufweisenden, sauren Monomers, ein eine Doppelbindung aufweisendes, saures Monomer erhältlich durch dieses Verfahren, Fasern, Formkörper, Filme, Schäume, superabsorbierende Polymere und andere Spezialpolymere basierend auf oder beinhaltend dieses saure Monomer, die Verwendung dieses sauren Monomers in oder zur Herstellung von Fasern, Formkörper, Filmen,  
15 Schäumen, superabsorbierenden Polymeren oder anderen Spezialpolymeren.

Auf Grund der Tatsache, dass auf Monomere basierende Massenkunststoffe heutzutage zunehmend mehr in Bereichen eingesetzt werden, bei denen in punkto Hygiene und Sortenreinheit der Kunststoffe an diese hohe Anforderungen gestellt  
20 werden, kommt der Bereitstellung von reinen Monomeren zur großtechnischen Kunststoffsynthese eine immer größere Bedeutung zu.

Diesen zunehmend in den Vordergrund drängenden Anforderungen an die Reinheit der Monomere wird durch entsprechend verbesserte und zu höheren Reinheiten führenden Monomersynthesen in immer weiter verbesserten Reaktoren und  
25 mit neuen Katalysatorsystemen entsprochen.

Trotz der großen Anstrengungen auf dem Gebiet der Reaktor- und Katalysatorforschung sind die aus den Reaktoren kommenden Monomerrohströme immer noch  
30 so stark verunreinigt, dass diese Rohmonomerströme einer sorgfältigen Reinigung

unterzogen werden müssen, bevor das so erhaltene reine Monomer durch Polymerisation zu entsprechend reinen Kunststoffen weiter verarbeitet werden kann. Daher kommt der Aufreinigung der Rohmonomerströme bei der technischen Herstellung von Monomeren eine erhebliche Bedeutung zu.

5

Ein anderer zunehmend an Bedeutung gewinnender Parameter bei der Weiterentwicklung von technischen Synthesen von Monomeren und deren Aufarbeitung ist der Umweltaspekt. In diesem Zusammenhang kommt der Verwendung von Wasser bzw. von wässrigen Systemen eine große Bedeutung zu. Ferner trägt zur Umweltfreundlichkeit von Technischen Synthesen die Vermeidung von Abfällen sowie die Erzielung hoher Ausbeuten bei hohen Umsätzen bei. Daher ist es bei technischen Synthesen von Monomeren von Bedeutung auch in ihrem prozentuellen Anteil gering erscheinende Monomermengen, die sich in verschiedensten Abströmen der Technischen Monomersynthese bilden können, zurückzugewinnen und aufzuarbeiten, um auf diese Weise die Ausbeute der technischen Monomersynthese zu optimieren.

15

Ein Beispiel für den vorstehend beschriebenen Trend ist die Synthese von wasserabsorbierenden Polymeren, die in Hygieneartikeln wie Windeln, Damenbinden oder Inkontinenzartikeln eingesetzt werden. An diese wasserabsorbierenden Polymere werden sehr hohe Reinheitsanforderungen gestellt. Daher sind die Reinheitsanforderungen, die an die zur Herstellung dieser wasserabsorbierenden Polymere verwendete Acrylsäure gestellt werden, ebenfalls sehr hoch. Ein anderes Beispiel für technisch hergestellte Polymere an die hohe Reinheitsanforderungen gestellt werden ist der Bereich der zur Trinkwasseraufbereitung verwendeten Polymere. Dabei handelt es sich oftmals um nicht vernetzte, lineare Polyacrylsäuren, die auf Grund der hohen Reinheitsanforderungen aus möglichst reiner Acrylsäure hergestellt werden.

20

25

US 4,720,577 lehrt die Reinigung von niedermolekularen, keine Doppelbindung aufweisenden Karbonsäuren wie Essigsäure durch den Einsatz eines aus aliphatischen Aminen und Phenol gebildeten Extraktionshilfsmittel. Der Einsatz eines aus zwei Komponenten, dem Amin und dem Phenol bestehenden Extraktionshilfsmittels ist im Vergleich zu einem Einkomponenten-Extraktionshilfsmittel aufwendig.

US 3,997,599 offenbart die Aufreinigung von Karbonsäuren wie Methacrylsäure als wässrige Phase durch Extraktion mit Trioctylphosphinoxid in einem organischen Lösemittel wie Kerosin. Der Einsatz des zum einen die Umwelt belastenden und ferner sehr brandgefährlichen organischen Lösemittel ist nachteilhaft.

DE 21 36 396 lehrt eine Aufreinigung von Acrylsäure durch Gegenstromwäsche mit einem extrem hydrophoben Lösemittel, wobei als Lösemittel bevorzugt organische Lösemittel eingesetzt werden, die eine erhöhte Brandgefahr und Umweltbelastung mit sich bringen.

DE 863 050 beschreibt die Aufreinigung von wässriger Acryl- und Methacrylsäure durch Extraktion unter Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure; wobei sich eine obere an Acryl- und Methacrylsäure reiche Phase ausbildet. In dieser Phase haben sich jedoch eine Reihe von Verunreinigungen wie Benzaldehyd, Propionsäure oder dimere Acryl- und Methacrylsäure ebenfalls gegenüber der eingesetzten Ausgangsmischung angereichert. Dieses ist für die großtechnische Anwendung dieser Extraktion nachteilhaft.

US 3,663,375 ist eine dreistufiges Verfahren zur Aufreinigung von einer Isobuttersäure und Methacrylsäure beinhaltenden Mischung durch Aussalzen mit Schwefelsäure oder Natriumsulfat offenbart, wobei in einer ersten Stufe diese Mischung unter Ausbildung einer wässrigen und einer organischen Phase ausgesalzt, in einem zweiten Stufe die Phasen von einander getrennt und in einer dritten

Stufe die getrennten Phasen jeweils getrennt von einander durch Destillation aufgearbeitet werden. Dieses Lehre ist zum einen wegen der vielen Stufen und zum anderen wegen der Monomere wie Acryl- und Methacrylsäure thermisch stark belastenden Destillation nachteilhaft. Bei der Destillation von Acryl- und Methacrylsäure kommt es besonders leicht zur Bildung von Acryl- und Methacrylsäuredimeren bzw. Oligomere, die bei der großtechnischen Weiterverarbeitung zu Polymeren unerwünscht sind.

DE 196 06 877 A1 offenbart die Extraktion eines bei der Acrylsäuresynthese anfallenden Sauerwassernebenstroms mit einem kleinen Teilstrom eines nahezu Acrylsäure-freien Lösemittels. Der Hauptstrom des durch Gasphasenoxidation erhaltenen Acrylsäuregasstroms wird zunächst einer Absorption mit einem schwersiedenden Lösemittel, gefolgt von einer Destillation und einer Kristallisation aufgearbeitet. Die hier offenbarte Extraktion ist durch den Einsatz des nahezu Acrylsäure-freien Lösemittels nachteilhaft und nicht für den Hauptstrom geeignet.

Der vorliegenden Erfindung liegt zum einen allgemein die Aufgabe zu Grunde, die sich aus dem Stand der Technik ergebenden Nachteile zu überwinden.

Zum anderen liegt eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, die Gewinnung der synthetisierten Monomere aus einer Mischung, die neben den gewünschten synthetisierten Monomeren weitere Verunreinigungen enthält, möglichst kostengünstig und umweltschonend sowie mit großen Ausbeuten zu erhalten.

Weiterhin besteht eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, die Aufreinigung von Monomeren mit einem aus möglichst wenigen Komponenten zusammengesetzten Phasenbildner zu ermöglichen.

Außerdem liegt eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, die Aufreinigung eines Monomers über möglichst wenige Schritte zu erreichen.

5 Ferner liegt eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, bei der Aufreinigung von Monomeren die dieser begleitenden verschiedenen Verunreinigungen möglichst gleichzeitig durch eine Reinigungsmaßnahme abzureichern.

10 Die vorstehenden Aufgaben werden durch die nachstehenden kategoriebildenden Ansprüche gelöst, wobei Unteransprüche zu diesen kategoriebildenden Ansprüchen bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsformen darstellen.

15 Ferner liegt eine erfindungsgemäße Aufgabe darin, eine möglichst schonende Monomeraufreinigung bereitzustellen, da es sich bei den Monomeren meist um reaktive und thermisch wenig belastbare Verbindungen handelt.

Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Aufreinigung eines eine Doppelbindung aufweisenden, sauren Monomers, aufweisend die Schritte

20 (a) in eine Ausgangsmischung, beinhaltend als Ausgangsmischungsbestandteile, jeweils bezogen auf die Ausgangsmischung,

(a1) mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 30 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-% sowie darüber hinaus bevorzugt 62 bis 90 Gew.-% des sauren Monomers, und entweder

25 (a2) mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 1 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-% Wasser, oder

(a3) mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,1 und besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.-% einer Ausgangsmischungskomponente, oder

(a2) und (a3),

wobei die Summe der Gew.-%-Anteile der Ausgangsmischungsbestandteile jeweils 100 Gew.-% ergibt; wobei

(b) durch Zugabe eines, vorzugsweise im Vergleich zu dem sauren Monomer hygroskopischeren, Phasenbildners oder ein Salz dieses Phasenbildners oder eine Mischung von beiden unter Erhalt eines Reinigungsgemisches, woraus sich

(c) mindestens eine erste Phase und eine durch eine Phasengrenze von der ersten Phase abgegrenzte mindestens eine weitere Phase als ein Phasensystem ausbildet;

(d) Absenken der Temperatur des Phasensystems; wobei

(e) in einer der Phasen des Phasensystems ein mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% sowie darüber hinaus bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, eines der Ausgangsmischungsbestandteile, vorzugsweise das saure Monomer, beinhaltender Produktkristall neben einem andern Ausgangsmischungsbestandteil als ein Kristallsystem entsteht;

(f) Abtrennen der Produktkristalle.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens in erfolgen die Schritte (c) und (d) an einem gleichen Ort, vorzugsweise in einem gemeinsamen Behälter, einstufig. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens in erfolgen die Schritte (c) und (d) räumlich

von einander getrennt, vorzugsweise in mindestens zwei Behälter, zwei- oder mehrstufig.

Weiterhin ist es in einer erfindungsgemäßen Ausführungsform bevorzugt, dass die Schritte (c) und (d) nicht durch weitere Schritte unterbrochen werden und daher unmittelbar aufeinander folgen.

In einer ferner bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform des Verfahrens weist die Ausgangsmischung als Ausgangsmischungsbestandteil (a3) mindestens 1 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 15 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 30 Gew.-% wenigstens einer Ausgangsmischungskomponente auf. Dieses gilt insbesondere für verschiedene Sumpfe einer Aufarbeitung des sauren Monomers. Bei der Ausgangsmischungskomponente handelt es sich vorzugsweise um von den sauren Monomeren verschiedene Verunreinigungen außer Wasser. Vorzugsweise besitzen die Ausgangsmischungskomponenten ein höheres Molekulargewicht als die erfindungsgemäßen Monomere. Weiterhin kann es bevorzugt sein, dass die Ausgangsmischungskomponenten um mindestens 5°C, vorzugsweise mindestens 20°C und besonders bevorzugt mindestens 40°C höher als das saure Monomer siedet. Oligomere des sauren Monomers bilden häufig eine typische Ausgangsmischungskomponente. Unter Oligomeren des sauren Monomers werden hier Moleküle verstanden, die aus mindestens zwei sauren Monomermolekülen bestehen. Weitere häufig in der Ausgangsmischung vorkommende Ausgangsmischungskomponenten sind die bei der Synthese und Aufarbeitung des sauren Monomers anfallenden Reaktionsprodukte, vorzugsweise wie unter den Beispielen nachfolgend beschrieben.

Zum einen fallen Ausgangsmischungen oftmals in Sumpfen von Destillationskolonnen bei der Herstellung von sauren Monomeren an. Eine solche Sumpf-



Ausgangsmischung beinhaltet als Sumpf-Ausgangsmischungsbestandteile, jeweils bezogen auf die Sumpf-Ausgangsmischung,

(a1S) mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 50 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 75 Gew.-% eines sauren Monomers,

5 (a2S) mindestens 0,05 Gew.-%, bevorzugt mindestens 2 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.-% Wasser,

(a3S) mindestens 1 Gew.-%, bevorzugt mindestens 5 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-% einer Ausgangsmischungskomponente,

wobei die Summe der Gew.-%-Anteile der Sumpf-  
10 Ausgangsmischungsbestandteile jeweils 100 Gew.-% ergibt.

Weiterhin fallen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gut zu reinigende Ausgangsgemische häufig an den Köpfen von Destillationskolonnen, in denen die sauren Monomere destilliert werden, an.

15

Eine solche Kopf-Ausgangsmischung beinhaltet als Kopf-Ausgangsmischungsbestandteile, jeweils bezogen auf die Kopf-Ausgangsmischung,

(a1K) mindestens 0,5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 50 Gew.-% und besonders  
20 bevorzugt mindestens 75 Gew.-% eines sauren Monomers,

(a2K) mindestens 0,05 Gew.-%, bevorzugt mindestens 2 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 5 Gew.-% Wasser,

(a3K) mindestens 0,5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 1 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 2 Gew.-% einer Ausgangsmischungskomponente,

25 wobei die Summe der Gew.-%-Anteile der Kopf-Ausgangsmischungsbestandteile jeweils 100 Gew.-% ergibt.

Ferner fallen durch das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft aufreinigbare Ausgangsmischungen bei der Oligomerenspaltung an. Diese Oligomere des sau-

ren Monomers bilden sich an verschiedenen Stellen der Aufreinigung von sauren Monomere beinhaltenden Strömen. Die Oligomerbildung kann zudem bereits während der Synthese des sauren Monomers erfolgen. Ferner kann die Oligomerenbildung bei der thermischen Reinigung der sauren Monomere durch Destillation auftreten. Darüber hinaus ist oftmals zu beobachten, dass sich Oligomere des sauren Monomers in Reinigungsschritten wie der Kristallisation anreichern.

Eine solche aus einem Oligomerenspalter als Sumpf entstehende Oligomer-Ausgangsmischung beinhaltet die Oligomer-Ausgangsmischungsbestandteile wie zuvor für den Sumpf beschrieben.

Zudem ist die Aufreinigung von Mischungen, die mindestens ein saures Monomer und Wasser beinhalten, durch Kristallisation durch Phasendiagramme eingeschränkt. Um eine weitere Anreicherung von saurem Monomer in diesen mindestens ein saures Monomer und Wasser beinhaltenden Mischungen zu erreichen, kann das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhaft eingesetzt werden.

Die Betrachtung des Phasendiagramms eines solchen mindestens binären, mindestens das saure Monomer als Hauptbestandteil und einen verglichen mit dem sauren Monomer nächst geringeren Nebenbestandteil, vorzugsweise Wasser; beinhaltenden Eutektikum-Ausgangsmischung weist Solidus- und Liquiduslinien in einem Temperatur/Konzentration-Phasendiagramm auf. Weitere Einzelheiten zur Bestimmung der Solidus- und Liquiduslinien in einem Temperatur/Konzentration-Phasendiagramm sind für verschiedenen Phasensysteme bei "*Theory and Application of Melt Crystallization*" promoted by the European Thematic Network CRYSOPT, 28./29.09.2000 in Halle-Wittenberg Chapter 2 "*Phase Diagrams*" von Prof. Dr. Axel König, Universität Erlangen-Nürnberg mit weitem Nachweisen beschrieben. Diese Solidus- und Liquiduslinien weisen mindestens einen S-L-Schnittpunkt auf, in dem sich die beiden Linien schneiden oder berühren. Charak-

teristische Phasendiagramme, durch die sich auf die erfindungsgemäßen beschreiben lassen, sind in atsuka, M.: "Developments in Melt Crystallization", Advances in „Industrial Crystallization“, J. Garside, R.J. Davey and A.G. Jones, eds., Oxford (U.K.); Butterworth-Heinemann Ltd. (1991), pp. 229-244 beschrieben.

5

Eine erfindungsgemäß bevorzugte Eutektikum-Ausgangsmischung beinhaltet als Eutektikum-Ausgangsmischungsbestandteile, das saure Monomer in einem Konzentrationsbereich, der von dem mindestens einem S-L-Schnittpunkt +/- maximal 60 %, bevorzugt +/- maximal 30 %, vorzugsweise +/- maximal 10 % und besonders bevorzugt +/- maximal 5 %, sofern nicht Konzentrationen an saurem Monomer von weniger als 0 oder mehr als 100 % erreicht werden. Die entsprechenden Nebenkonzentrationskonzentrationen ergeben sich entsprechend aus dem Phasendiagramm.

10

15 Bevorzugte Eutektikum-Ausgangsmischungen-AA von Acrylsäure, Wasser und einer von Wasser verschiedenen Ausgangsmischungskomponente beinhalten als Eutektikum-Ausgangsmischungsbestandteile, jeweils bezogen auf die Eutektikum-Ausgangsmischung,

(a1E) im Bereich von 0,01 bis 99,99 Gew.-%, vorzugsweise in einem Bereich von 15 bis 85 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Bereich von 40 bis 65 Gew.-%, eines sauren Monomers,

20

(a2E) im Bereich von 5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise in einem Bereich von 10 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt in einem Bereich von 30 bis 50 Gew.-%, Wasser,

25 (a3E) mindestens 0,01 Gew.-%, bevorzugt mindestens 2 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-% einer Ausgangsmischungskomponente, wobei die Summe der Gew.-%-Anteile der Eutektikum-Ausgangsmischungsbestandteile jeweils 100 Gew.-% ergibt.

Weiterhin ist es in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass das Reinigungsgemisch den Phasenbildner in einer Menge im Bereich von 1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 30 Gew.-% aufweist.

5

Zudem ist es bevorzugt, dass Salz des Phasenbildners als Lösungen einzusetzen, in denen Wasser das bevorzugte Lösemittel ist. Derartige Phasenbildnersalzlösungen beinhalten das Phasenbildnersalz in einer Konzentration im Bereich von 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 55 Gew.-% und besonders bevorzugt im Bereich von 40 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Phasenbildnersalzlösung.

10

Außerdem ist es in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass eine Brönsted-Säure mit einem pH-Wert von weniger als 6, vorzugsweise weniger als 3 und besonders bevorzugt weniger 1, ein Salz dieser Brönsted-Säure oder eine Mischung daraus als Phasenbildner eingesetzt wird. Als Brönsted-Säuren sind insbesondere Säuren bevorzugt, die Atome der 5. und 6. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, vorzugsweise Phosphor, Schwefel oder Sauerstoff, aufweisen. Dabei haben sich Schwefelsäure und Phosphorsäure sowie die Alkali- oder Erdalkalisalze der Schwefelsäure oder Phosphorsäure besonders bewährt, wobei Schwefelsäure, Natriumhydrogensulfat oder deren Mischungen bevorzugt ist.

15

20

Weiterhin ist es in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass der Phasenbildner bei der Zugabe flüssig ist. Daher sind Phasenbildner, die bei 20°C unter Normalbedingungen als Flüssigkeit vorliegen, besonders bevorzugt.

25

Unter "hygroskopisch" wird erfindungsgemäß das in Römpp, Lexikon der Chemie, 10. völlig überarbeitete Auflage 1997, Seite 1858 mit weiteren Nachweisen

beschriebene und durch einen Hygrometer zu messende Affinität zu Wasser verstanden.

- Der Umfang und die Art der Temperaturniedrigung in dem erfindungsgemäßen Verfahren hängt von dem Verlauf der Liquidus- und Soliduslinien der jeweiligen Temperatur/Konzentration-Phasendiagramme der zu trennenden Ausgangsmischungen ab. So ist es bevorzugt, dass die Erniedrigung der Temperatur unterhalb der Liquiduslinie eines Ausgangsmischungsbestandteils in der Ausgangsmischung erfolgt. Ferner ist es bevorzugt, dass die Temperatur oberhalb der Soliduslinien gehalten wird. Zudem ist es bevorzugt, dass die Temperatur in dem von Solidus- und Liquiduslinie umschriebenen Bereich des Phasendiagramms der Ausgangsmischung gehalten wird. Weiterhin ist es im Fall eines Eutektikums bevorzugt, dass die Temperatur nicht unterhalb der Temperatur des S-L-Schnittpunkts des für die Extraktion ausgewählten Konzentrationsbereichs des Ausgangsmischungsbestandteils mit der höchsten Konzentration fällt.

- Zudem ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass wenigstens ein Teil des Phasenbildners nach Bildung des Phasensystems, vorzugsweise nach Bildung des Kristallsystems, wiedergewonnen und in Schritt (b) der Ausgangsmischung wieder zugesetzt wird. Es kann beispielsweise in dem Fall, dass das Kristallsystem Kristalle des sauren Monomers aufweist, die mit dem Phasenbildner angereicherte wässrige Phase aus dem Phasensystem bzw. dem Kristallsystem entfernt werden und nach entsprechender Aufarbeitung der wasserabgereicherte Phasenbildner in Schritt (b) der Ausgangsmischung wieder zugesetzt werden.

- Weiterhin ist es in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass das Phasensystem mindestens eine erste flüssige Phase und eine durch eine Phasengrenze von der ersten flüssigen Phase abgegrenzte mindestens eine weitere flüssige Phase als ein Phasensystem ausbildet. Bei der ersten flüssigen Phase handelt es sich um

eine im Vergleich zur weiteren flüssigen Phase wasserarmen flüssigen Phase. Weiterhin ist es bevorzugt, dass die wasserarme flüssige Phase eine geringere Dichte besitzt als die wasserreiche flüssige Phase. Der Dichteunterschied beträgt vorzugsweise mindestens  $10 \text{ kg/m}^3$ , vorzugsweise mindestens  $100 \text{ kg/m}^3$  und besonders bevorzugt mindestens  $200 \text{ kg/m}^3$ . Zudem ist es in dem erfindungsgemä-  
5 ßen Verfahren bevorzugt, dass die Konzentration an saurem Monomer in der wasserarmen Phase im Vergleich zu der Konzentration an saurem Monomer in der wasserreichen Phase größer ist. Über die Trennung der verschiedenen flüssigen Phasen können die einzelnen Ausgangsmischungsbestandteile von einander abge-  
10 trennt werden.

Weiterhin ist es in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass die in einer Phase des Phasensystems sich bildenden Produktkristalle überwiegen, vorzugsweise zumindest 80 Gew.-% und besonders bevorzugt zumindest 90 Gew.-%,   
15 jeweils bezogen auf den Produktkristall, aus saurem Monomer oder aus Wasser bestehen.

Zur weiteren Steigerung der Aufreinigungsleistung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es bevorzugt, dass das Kristallsystem oder der abgetrennte Produktkris-  
20 tall oder beide einem weiteren Reinigungsschritt unterzogen werden. Als in diesem weiteren Reinigungsschritt oder Reinigungsschritten einsetzbare Verfahren und Vorrichtungen sind alle dem Fachmann geläufigen und geeignete Verfahren zu nennen. Unter diesen Verfahren sind diejenigen bevorzugt, die das zu reinigende Material thermisch wenig belasten. Hierzu gehören insbesondere Kristalli-  
25 sationsverfahren wie die Schichtkristallisation und die Suspensionskristallisation, wobei die Suspensionskristallisation bevorzugt ist. Kristallisationsprodukte der vorgenannten Kristallisationsverfahren können weiterhin einem Waschschrift unterzogen werden. Weiterhin kann es vorteilhaft sein, dass die Kristalle der Kris-

tallphase vor der Überführung in den weiteren Reinigungsschritt mindestens teilweise aufgeschmolzen werden.

5 Geeignete Verfahren hierzu sind aus EP 0 616 998, WO 99/14181, US 4,780,568 sowie WO 02/055469 bekannt, deren Offenbarung in diesem Zusammenhang ein Teil dieser Anmeldung bildet. Besonders geeignete Reinigungsverfahren und Reinigungsvorrichtungen für Produktkristalle, die mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt mindestens 95 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Produktkristall, saures Monomer beinhalten, sind in WO  
10 02/055469 offenbart.

Des weiteren ist es in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt, dass das saure Monomer einen pH-Wert von weniger als 7, vorzugsweise weniger als 5 und besonders bevorzugt weniger als 3 besitzt. Als saure Monomere besonders bevorzugt ist (Meth)Acrylsäure. Die pH-Wert-Bestimmung erfolgt bei dem sauren Monomer und bei der Brönsted-Säure in wässriger Lösung nach „*Maßanalyse Theorie und Praxis der klassischen und der Elektrochemischen Titrierverfahren*“ Walter de Gruyter & Co. Berlin 1969. Der Begriff "(Meth)Acrylsäure" wird in diesem Text für die Verbindung mit dem Nomenklaturnamen "Methacrylsäure" und "Acrylsäure" verwendet. Von beiden Verbindungen ist die Acrylsäure erfindungsgemäß bevorzugt.  
15  
20

Weiterhin betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Synthese und eines eine Doppelbindung aufweisenden, sauren Monomers, aufweisend in fluidleitender Verbindung als Komponenten:  
25

- i. als eine Monomersyntheseeinheit aufweisend eine Gasphasenmonomersyntheseeinheit oder eine Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit,
- ii. eine auf die Gasphasenmonomersyntheseeinheit folgende Quencheinheit,

iii. gegebenenfalls eine auf die Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit oder auf die Quencheinheit folgende erste Reinigungseinheit,

iv. eine erste Extraktionseinheit, aufweisend als Bestandteile:

(aa) eine mit der Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit oder der Quencheinheit oder mit der gegebenenfalls vorliegenden ersten Reinigungseinheit verbundene Ausgangsmischungsführung,

(bb) eine Phasenbildnerführung,

(cc) einen die Ausgangsmischungsführung und die Phasenbildnerführung aufnehmenden Extraktionsbehälter,

v. gegebenenfalls eine weitere mit der ersten Extraktionseinheit verbundene weitere Extraktionseinheit oder weitere Reinigungseinheit oder beides.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist ein Bereich der Extraktionseinheit, vorzugsweise des Extraktionsbehälters und besonders bevorzugt der Extraktionsbehälter kühlbar. Diese Ausgestaltung eignet sich besonders für die vorstehend beschriebene einstufige Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

20 In einer anderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung weist diese neben einen Phasentrennungsbereich, vorzugsweise der Extraktionsbehälter, einen von diesem Phasentrennungsbereich getrennten Kristallisationsbereich auf. In diesem getrennten Kristallisationsbereich ist mindestens ein Teil dieses Bereichs kühlbar. Typische Kristallisationsbereiche sind die an anderer Stelle beschriebenen Kristallerzeuger. Diese Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung eignet sich besonders für die vorstehend beschriebene zwei und mehrstufige Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.



Unter „fluidleitend“ wird erfindungsgemäß verstanden, dass Gase oder Flüssigkeiten, Suspensionen eingeschlossen, oder deren Mischungen durch entsprechende Leitungen geführt werden. Hierzu lassen sich insbesondere Rohleitungen, Pumpen und der gleichen einsetzen.

Gemäß einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform der Vorrichtung zur Synthese des sauren Monomers weist diese zwingend eine auf die Quencheinheit folgende erste Reinigungseinheit auf.

Gemäß einer weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform der Vorrichtung zur Synthese des sauren Monomers weist diese zwingend eine auf die Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit folgende erste Reinigungseinheit auf.

Gemäß einer anderen bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform der Vorrichtung zur Synthese eines sauren Monomers weist diese zwingend eine weitere mit der ersten Extraktionseinheit verbundene weitere Extraktionseinheit oder weitere Reinigungseinheit oder beides auf.

Daher ist es bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Synthese eines sauren Monomers bevorzugt, dass die Monomersyntheseeinheit mindestens zwei Reaktoren aufweist. Als Reaktoren kommen alle dem Fachmann für die Synthese von sauren Monomeren geeigneten Reaktoren in Betracht. In diesem Zusammenhang sind beispielsweise Röhrenreaktoren, Wandreaktoren und Schichtreaktoren zu nennen. Im Zusammenhang mit dem Reaktor ist es bevorzugt, dass der Reaktor einen geträgerten Übergangsmetalloxidkatalysator aufweist, der die vorzugsweise durch Gasphasenoxidation eines eine Doppelbindung aufweisenden Kohlenwasserstoffs erfolgende Synthese des sauren Monomers erleichtert. Die geträgerten Übergangsmetallkatalysatoren können auf allen dem Fachmann bekannten Mate-

rialien geträgert werden. In diesem Zusammenhang sind verschiedene Metalle, insbesondere gegenüber den Reaktionsbedingungen bei der Synthese des sauren Monomers inerte und keramische Materialien wie Stähle, Mischoxide und einzelne Oxide des Aluminiums und des Siliziums, beispielsweise Rulith und Anastas zu nennen. Als Übergangsmetalloxidkatalysatoren sind insbesondere die Mischoxide des Vanadiums, des Nickels und Molybdäns oder eine Mischung aus mindestens zwei davon bevorzugt. In diesem Zusammenhang wird insbesondere auf die Ausführungen in DE 196 06 877 unter Stufe (I) als Teil dieser Offenbarung verwiesen.

10

Im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Synthese eines sauren Monomers ist es besonders bevorzugt, dass mindestens einer der Reaktoren ein Gasphasenreaktor ist.

15

Das in der Monomersyntheseinheit durch die mindestens ein, vorzugsweise zwei Reaktoren durch die Edukte gebildete, das saure Monomer beinhaltende, meist gasförmige Reaktorprodukt wird anschließend in die Quencheinheit überführt. Bei der Quencheinheit handelt es sich in der Regel um einen Quenchturm, in dem gasförmiges Reaktorprodukt mit Wasser in Kontakt gebracht wird um auf diese Art und Weise das saure Monomer in eine flüssige Phase zu überführen.

20

In einer erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform der Vorrichtung zur Synthese eines sauren Monomers folgt auf die Quencheinheit eine Reinigungseinheit in Form einer Destillationskolonne. In dieser Destillationskolonne wird das in der Quencheinrichtung entstandene Quenchprodukt durch Destillation in seine verschiedenen Bestandteile, darunter das saure Monomer durch thermische Einwirkung weitestgehend aufgetrennt. Es ist weiterhin bevorzugt, dass die Destillationskolonne in ihrem unteren Bereich einen Kolonnensumpf aufweist, der mit der Ausgangsmischungsführung verbunden ist, um auf diese Art und Weise die

25

Sumpf-Ausgangsmischung in die Extraktionseinheit zu überführen. Auf diese Weise können die im Zuge der Destillation anfallenden, nicht in den oberen Bereich der Destillationskolonne transportierten meist eine nicht unerhebliche Menge sauren Monomers beinhaltenen Sumpfgemische einer weiteren Aufreinigung unterzogen werden, die zu einer Steigerung der Effizienz der Vorrichtung und insbesondere zu einer Steigerung der Ausbeute an saurem Monomer führt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Synthese eines sauren Monomers ist es bevorzugt, dass die Destillationskolonne in oberen Bereich einen Kolonnenkopf aufweist, der ebenfalls mit einer Ausgangsmischungsführung verbunden ist. Dieses dient dazu, die in den Kopfprodukten des Destillationsprozesses nach wie vor neben dem gewünschten sauren Monomer Verunreinigungen enthaltenden Mischungen als Kopf-Ausgangsgemisch einer Extraktionseinheit zur weiteren Aufreinigung und damit zur weiteren Effizienzsteigerung der Vorrichtung zur Synthese eines sauren Monomers zuzuführen.

Im Zuge der destillativen Aufarbeitung des Quenchprodukts kann es zur Bildung von Oligomeren des sauren Monomers kommen, die durch eine geeignete Oligomerspaltvorrichtung in saure Monomere zurückgeführt werden müssen. Daher ist in einer erfindungsgemäßen Ausführungsform der Vorrichtung zur Synthese eines sauren Monomers anschließend an die erste Reinigungseinheit eine Spaltvorrichtung für Oligomere des sauren Monomers vorgesehen. Als Spaltvorrichtung kommen alle dem Fachmann für die Spaltung von sauren Monomeren geeignete Verfahren in Betracht, in diesem Zusammenhang sind insbesondere katalytische Dimeren- oder Trimerenspaltvorrichtungen zu nennen. Weiterhin ist es bevorzugt, dass die Spaltvorrichtung in ihrem unteren Bereich einen Spaltvorrichtungssumpf aufweist, der mit der Ausgangsmischungsführung verbunden ist, um

auf diese Weise die Oligomeren-Ausgangsgemische der Extraktionseinheit zuzuführen.

5 In einer anderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Synthese eines sauren Monomers ist es bevorzugt, dass diese mit einer auf die Quencheinheit folgenden ersten Reinigungseinheit ausgestattet ist, wobei diese erste  
10 Reinigungseinheit ein Kristallerzeuger ist. Das durch den Kristallerzeuger kristallisierte Quenchprodukt bildet oftmals bei der Kristallisation ein eutektisches Gemisch, in dem das saure Monomer nicht in der gewünschten Menge abgetrennt werden kann. Daher ist es bevorzugt, dass über die Ausgangsmischungsführung das Eutektikum-Ausgangsgemisch in die Extraktionseinheit überführt wird, um  
15 dort durch das erfindungsgemäße Verfahren aufgereinigt zu werden. Kristallerzeuger können alle dem Fachmann bekannten und erfindungsgemäß geeigneten eingesetzt werden. Darunter fallen Schicht- und Suspensionskristallerzeuger. Bei  
20 den Suspensionskristallerzeugern können vorteilhafterweise Kesselkristallisatoren, Kratzkristallisatoren, Kühlscheibenkristallisatoren, Kristallisierschnecken, Trommelkristallisatoren, und dergleichen eingesetzt werden, wobei die Suspensionskristallerzeuger bevorzugt mit einer nachgeschalteten Waschkolonne betrieben werden. In diesem Zusammenhang wird auf die Offenbarung der WO 99/14181  
verwiesen, die hiermit als Teil dieser Offenbarung gilt.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines eine Doppelbindung aufweisenden, sauren Monomers, wobei eine das saure Monomer und mindestens einen Synthese beinhaltende zumindest eine im Reaktor entstandene  
25 Synthesemischung mit Wasser in Kontakt gebracht und gegebenenfalls nach mindestens einem weiteren Aufarbeitungsschritt als eine Ausgangsmischung einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Aufreinigung eines sauren Monomers zugeführt wird.

Außerdem ist es bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines sauren Monomers in mindestens einem Reaktor durch Oxidation eines mindestens eine Doppelbindung aufweisenden Kohlenwasserstoffs durchgeführt wird. Bei diesen Kohlenwasserstoffen handelt es sich um C2- bis C10-, bevorzugt C3- bis C5- und besonders bevorzugt C3-Kohlenwasserstoff. Besonders bevorzugt als Kohlenwasserstoff ist Propylen im Fall der Herstellung von Acrylsäure.

Als Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit kommen alle dem Fachmann bekannten und geeignet erscheinenden Systeme in Betracht, in dem ausgehend von einem eine Doppelbindung aufweisenden Kohlenwasserstoff als Edukt in der flüssigen Phase eines Lösemittels das saure Monomer durch Übergangsmetallverbindungen mit Ligandensystemen als Katalysatoren das saure Monomer, vorzugsweise bereits in einem Lösemittel gelöst, erhalten wird.

Ferner ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass bei dem Verfahren zur Herstellung eines sauren Monomers eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Synthese eines sauren Monomers eingesetzt wird.

Ferner betrifft die Erfindung ein saures Monomers, dass nach einem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines sauren Monomers erhältlich ist.

Weiterhin betrifft die Erfindung Fasern, Formkörper, Filme, Schäume, superabsorbierende Polymer, Spezialpolymere für die Bereiche Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredelung oder Papierherstellung oder Hygieneartikel, mindestens basierend auf einem erfindungsgemäßen sauren Monomer.

Zudem betrifft die Erfindung die Verwendung des erfindungsgemäßen sauren Monomeren in oder zur Herstellung von Fasern, Formkörpern, Filmen, Schäu-

men, superabsorbierenden Polymer oder Hygieneartikel, Detergenzien oder Spezialpolymeren für die Bereiche Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredelung oder Papierherstellung.

- 5 Die Erfindung wird nun an Hand von Zeichnungen und Beispielen in nicht limitierender Weise näher erläutert.

10 Fig. 1 zeigt einen schematischen Aufbau einer erfindungsgemäßen Monomersynthesevorrichtung mit an verschiedenen Stellen angeordneten möglichen Extraktionseinheiten in Form eines Flussdiagramms.

Fig. 2 zeigt die Kombination einer erfindungsgemäßen Extraktionseinheit mit einer Phasenbildneraufbereitung und einer weiteren Reinigungseinheit als Flussdiagramm.

15

Fig. 3 zeigt eine weitere zweistufige Kombination einer Extraktionseinheit mit von einander getrennten Extraktions- und Kristallisationsbereich und einer Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit als Flussdiagramm.

- 20 In der in Fig. 1 abgebildeten Monomersynthesevorrichtung 1 wird über einen Edukteinlass 23 das für die Synthese des sauren Monomers notwendige Edukt - im Fall der Synthese von Acrylsäure, Propylen und Sauerstoff - in einen ersten Reaktor 11 eingeleitet. Das Eduktgemisch wird über einen geträgerten Übergangsmetallkatalysator 13 durch eine Gasphasenoxidationsreaktion zunächst in dem ersten
- 25 Reaktor 11 im Fall der Acrylsäuresynthese hauptsächlich zu Acrolein umgesetzt, um dann dieses in einem weiteren Reaktor 12 einer weiteren Gasphasenoxidation zur Acrylsäure zu unterziehen. Der erste Reaktor 11 und der weitere Reaktor 12 bilden eine Gasphasenmonomersyntheseeinheit 2a als Monomersyntheseeinheit 2. Über eine Reaktorproduktführung 18 wird das Reaktorprodukt aus der Monomer-

syntheseeinheit 2 in eine Quencheinheit 3 geführt. An die Quencheinheit 3 kann über eine Ausgangsmischungsführung 6 eine erste Extraktionseinheit 5 angeschlossen sein, in der das Quenchprodukt dem erfindungsgemäßen Aufarbeitungsverfahren unterzogen wird. Es ist weiterhin möglich, das Quenchprodukt über eine Quenchproduktführung 19 einer ersten Reinigungseinheit 4 zuzuführen. Bei der ersten Reinigungseinheit 4 kann es sich zum einen um eine Kristallisationsvorrichtung, eine Kristallisationsvorrichtung mit einer Waschvorrichtung oder um eine Destillationskolonne handeln. Für den Fall, dass es sich bei der ersten Reinigungseinheit 4 um eine Destillationskolonne handelt, weist diese Destillationskolonne im unteren Bereich einen Kolonnensumpf 14 und im oberen Bereich der Destillationskolonne einen Kolonnenkopf 15 auf. Sowohl an dem Kolonnensumpf 14 als auch an dem Kolonnenkopf 15 kann eine weitere erste Extraktionseinheit 5' bzw. 5'' über entsprechende Ausgangsmischungsführungen 6 angeschlossen sein. Weiterhin ist es möglich, dass an die als Destillationskolonne ausgelegte erste Reinigungseinheit 4 über eine Oligomerenführung 20 an eine Spaltvorrichtung 16 für Oligomere des sauren Monomers angeschlossen ist. Diese Spaltvorrichtung 16 weist einen Spaltvorrichtungssumpf 17 auf, der durch eine weitere Ausgangsmischungsführung 6 mit einer weiteren Extraktionseinheit 5''' verbunden ist. Für den Fall, dass die erste Reinigungseinheit 4 eine Kristallisationsvorrichtung oder eine Kristallisationsvorrichtung mit einer Waschvorrichtung ist, ist es ferner möglich, dass die in der Kristallisationsvorrichtung oder in der Kristallisationsvorrichtung mit Waschvorrichtung anfallenden, dass saure Monomer in aufgereinigter Form beinhaltenden Produkte, insbesondere wenn diese als wässrige Zusammensetzungen nahe dem eutektischen Punkt dieser Zusammensetzungen vorliegen, über die Ausgangsmischungsführung 6 einer weiteren ersten Extraktionseinheit 5' zugeführt werden. Die erste Reinigungseinheit 5 weist einen Extraktionsbehälter 8, in dem neben der Ausgangsmischungsführung 6 eine Phasenbildnerführung 7 einmündet. Die so ausgestaltet Extraktionseinheit weist somit Phasentrennungs- und Kristallisationsbereich gemeinsam in dem Extraktionsbe-

hälter 8 auf. Auch die weiteren ersten Extraktionseinheiten 5, 5', 5'' sowie 5''' werden über die jeweiligen Phasenbildnerführungen 7 mit Phasenbildner aus einem Phasenbildnertank 22 versorgt. Über eine Produkt/Kristallführung 21 wird das in den ersten Extraktionseinheiten 5, 5', 5'' sowie 5''' aufgereinigte Produkt einer weiteren Reinigungseinheit 10 zugeführt. Hierbei ist es möglich, dass die Produkt/Kristallführung 21 durch eine weitere Extraktionseinheit 9 unterbrochen wird, in der die Kristallphase einer weiteren erfindungsgemäßen Aufreinigung unterzogen wird. Als weitere Reinigungseinheit 10 können alle dem Fachmann bekannten und für die weitere Aufreinigung geeigneten Vorrichtungen eingesetzt werden. Als weitere Reinigungseinheit 10 sind insbesondere Kristallisationsvorrichtung oder Kristallisationsvorrichtungen mit Waschvorrichtungen bevorzugt. Von der weiteren Reinigungseinheit 10 wird über einen Reinproduktauslass 24 das aufgereinigte saure Monomer aus der Monomersynthesevorrichtung 1 ausgetragen. Die sich in den ersten Extraktionseinheiten 5, 5', 5'' sowie 5''' bildenden Rückstände können über eine Rückstandsführung 25 einer Phasenbildneraufbereitung 26 zugeführt werden, in der der Phasenbildner zurückgewonnen und in den Phasenbildnertank 23 überführt wird. Über eine Rückstandsabführung 28 werden bei der Aufarbeitung und Rückgewinnung des Phasenbildners anfallende Rückstände aus der Monomersynthesevorrichtung 1 ausgeschleust.

20

Folgende in der Monomersynthesevorrichtung 1 in Fig. 1 dargestellten Kombinationen sind im einzelnen als Ausführungsformen beispielsweise zur Verwendung in weiteren Monomersynthesevorrichtungen 1 bevorzugt: Die Kombination der Quencheinheit 3 mit der ersten Extraktionseinheit 5, die Kombination der ersten Reinigungseinheit 4 mit der ersten Extraktionseinheit 5' für den Fall, dass die erste Extraktionseinheit 4 eine Kristallisationsvorrichtung oder eine Kristallisationsvorrichtung mit einer Waschvorrichtung ist; die Kombination der ersten Reinigungseinheit 4 mit der ersten Extraktionseinheit 5' für den Fall, dass die erste Extraktionseinheit 4 eine Destillationskolonne mit einem Kolonnensumpf 14 ist; die

25



Kombination der ersten Reinigungseinheit 4 mit der ersten Extraktionseinheit 5" für den Fall, dass die erste Reinigungseinheit 4 eine Destillationskolonne mit einem Kolonnenkopf 15 ist; die Kombination der ersten Reinigungseinheit 4 mit der ersten Extraktionseinheit 5' wie der weiteren ersten Extraktionseinheit 5" für den Fall, dass die Reinigungseinheit 4 eine Destillationskolonne mit einem Kolonnen-  
5 sumpf und einem Kolonnenkopf 15 ist; die Kombination der ersten Reinigungseinheit 4 mit der Spaltvorrichtung 16, die einen Spaltvorrichtungssumpf 17 aufweist, für den Fall, dass die erste Reinigungseinheit 4 eine Destillationskolonne ist, in Verbindung der weiteren ersten Extraktionseinheit 5".

10

Fig. 2 zeigt eine vorzugsweise in einer Monomersynthesevorrichtung 1 an verschiedenen in Fig. 1 gezeigten Stellen einsetzbare Extraktionseinheit 5, wobei diese Extraktionseinheit 5 eine weitere Extraktionseinheit 5\* aufweist, die mit einer weiteren Reinigungseinheit 10\* kombiniert ist. Über die Ausgangsmischungs-  
15 zuführung 6 wird in die weitere Extraktionseinheit 5\* die Ausgangsmischung zusammen mit dem über die Phasenbildnerführung 7 zugeführten Phasenbildner eingespeist, damit das in der Ausgangsmischung beinhaltenete saure Monomer durch das erfindungsgemäße Verfahren aufgereinigt werden kann. Der Phasenbildner und möglichst wenig saures Monomer (weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 10 Gew.-% und besonderes bevorzugt als 5 Gew.-%, jeweils be-  
20 zogen auf die durch die Rückstandsführung 25 ausgetragene Mischung) wird durch die Rückstandsführung 25 in die Phasenbildneraufbereitung 26 überführt. Der in der Phasenbildneraufbereitung 26 gewonnene Phasenbildner wird über die Phasenbildnerführung 7 der ersten Extraktionseinheit 5\* wieder zugeführt. Über  
25 die Produkt/Kristallführung 21 wird die an saurem Monomer reiche Kristallphase in die weitere Reinigungseinheit 10\* überführt. Bei dieser Reinigungseinheit 10\* kann es sich zum einen um eine Kristallisationsvorrichtung oder zum anderen um eine Kristallisationsvorrichtung mit einer Waschvorrichtung handeln. Es kann bevorzugt sein, dass vor der Einleitung der Produkt/Kristallphase in die weitere

Reinigungseinheit 10 die Kristalle des sauren Monomers mindestens teilweise aufgeschmolzen werden. In der weiteren Reinigungseinheit 10\* wird das saure Monomer der Kristallphase weiter aufgereinigt, wobei die Rückstände dieser Reinigung über die Reinigungsrückstandsführung 27 wieder in die erste Extraktionseinheit 5\* zurückgeführt werden können und das aufgereinigte saure Monomer über den Reinproduktauslass 24 aus der weiteren Reinigungseinheit 10\* ausgeschleust werden kann.

In Fig. 3 wird die beispielsweise in einer Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit 2b erhaltenen Ausgangsmischung über die Ausgangsmischungsführung 6 mit im Fall der Aufreinigung von Acrylsäure im Bereich von 60 bis 80 Gew.-% Acrylsäure in eine Extraktionseinheit 5# geführt. Die Extraktionseinheit 5# weist einen Phasentrennungsbereich 5a# auf, von dem die produktreichere Phase, die vorzugsweise phasenbildnerärmer ist, über eine Produktphasenführung 33 in einen von dem Phasentrennbereich 5a# getrennten Kristallisationsbereich 5b# mit einem Kristaller 29 zur Erzeugung einer Kristallsuspension geleitet wird. Über eine Kristallsuspensionsführung 30 gelangt die Kristallsuspension in eine Waschkolonne 31, in der das Produkt abgetrennt und über den Reinproduktauslass 24 abgeführt und ggf. einer weiteren Reinigungseinheit 10 zugeführt werden kann. Über eine Mutterlaugenführung 32 kann die bei der Trennung in der Waschkolonne 31 anfallende Mutterlaugen in den Kristaller 29 zurückgeführt oder zumindest teilweise über die Rückstandsabführung 28 entsorgt werden. Über die Rückstandsführung 25 kann der produktarme und phasenbildnerreiche Rückstand aus dem Phasentrennbereich 5a# der Phasenbildneraufbereitung 26 zugeführt und der dort aufbereitete Phasenbildner – bevorzugt Schwefelsäure - von dort aus in die Phasenbildnerführung 7 eingespeist und der bei der Aufbereitung des Phasenbildners angefallene Rückstand über die Rückstandsabführung 28 entsorgt werden. Vorzugsweise weist die Phasenbildneraufbereitung 26 einen mit der den verbrauchten Phasenbildner und weiter Rückstände führenden Rückstandsführung 25 verbundenen

ersten Flashbehälter 34 auf. In dem ersten Flashbehälter 34 werden die leichtsiedenden Bestandteile, meist Wasser und Acrylsäure, des Rückstands verdampft und über die Wertstoffführung 35 dem Phasentrennungsbereich 5a# wider zugeleitet. Der meist Phasenbildner und Rückstand enthaltenden Schwersiederanteil wird  
5 über eine Schwersiederführung 36 einem, meist bei höheren Temperaturen betriebenen, weiteren Flashbehälter 37 zugeführt. In diesem weiteren Flashbehälter 37 wird der Phasenbildner als Leichtsieder abgetrennt und über die Phasenbildnerführung 7 dem Phasenbildungsbereich 5a# zugeleitet. Der schwersiedende Anteil wird über eine Rückstandsabführung 28 ausgeschleust.

10

#### BEISPIELE:

##### 1. PHASENTRENNUNG A

15 In einem auf 20 °C temperierten doppelwandigen Laborglasgefäß mit einem Fassungsvermögen 1,5 l wurden 724g eines Gemisches mit einer Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 vorgelegt und mit einem Magnetrührer gerührt. Anschließend wurden 226g Phasenbildner (96%-ige Schwefelsäure) zugesetzt. In Folge der Zugabe wurde eine Phasentrennung beobachtet. Die Zusammensetzung der einzel-  
20 nen Phasen sind in Tabellen 1 angegeben.

Tabelle 1

	Edukt	obere Phase	untere Phase
	Gehalt in Masse %	Gehalt in Masse %	Gehalt in Masse %
Acrolein	0,025	<0,01	<0,01
Essigsäure	3,146	3,091	1,994
Furfural	0,024	0,023	<0,01
Benzaldehyd	0,028	0,042	<0,01
Propionsäure	0,013	0,036	0,042
Protoanemonin	0,017	0,019	<0,01
Acrylsäure	65,925	93,100	25,400
Dimerer Acrylsäure	0,388	0,777	0,353
Maleinsäureanhydrid	0,100	0,422	0,529
Wasser	30,200	3,700	36,6
Schwefelsäure	-	2,900	36,3

5    2.    PHASENTRENNUNG B

Der Versuch zu Phasentrennung A wurde mit dem Unterschied wiederholt, indem 874 g eines Gemisches mit der Zusammensetzung gemäß Tabelle 2 und 305 g 70%-ige wässrige Natriumhydrogensulfatlösung als Phasenbildner eingesetzt wurden. Die Zusammensetzung der entstehenden Phasen ist in Tabelle 2 angegeben.

10

Tabelle 2

	Edukt	obere Phase	untere Phase
	Gehalt in Masse %	Gehalt in Masse %	Gehalt in Masse %
Acrolein	0,025	0,011	<0,001
Essigsäure	3,146	3,400	0,700
Furfural	0,024	0,023	0,001
Benzaldehyd	0,028	0,026	<0,001
Propionsäure	0,013	0,018	0,009
Protoanemonin	0,017	n.a.	n.a.
Acrylsäure	65,925	68,100	8,000
Dimerer Acrylsäure	0,388	0,500	<0,001
Maleinsäureanhydrid	0,100	0,600	0,300
Wasser	30,200	23,700	47,600
Natriumhydrogensulfat	-	8,700	43,000

5 3. EXTRAKTIONS-KRISTALLISATIONSVERSUCHE (EINSTUFIG)

10 In einem auf 20 °C temperierten doppelwandigen Laborglasgefäß mit einem Fassungsvermögen 250 ml wurden 170 g eines Gemisch mit einer Zusammensetzung gemäß Tabelle 3 (Edukt) mit einem Magnetrührer gerührt. Anschließend wurden  
15 55g eine 96 %-tigen Schwefelsäure als Phasenbildner unter Ausbildung von zwei Phasen zugesetzt. Anschließend wurde die Temperatur so lange reduziert bis Kristalle bei 6,8°C sich bildeten. Die Temperatur wurde weiter auf 5,4°C bis zum Abschluß der Kristallbildung reduziert. Die Kristalle der so entstandenen Kristallphase wurde mittels eines Vakuumnutschfilters abgetrennt und mit 102g 99,8 %iger Acrylsäure gewaschen. Die verschiedenen Zusammensetzungen sind in Tabelle 3 angegeben. Die Kristallisation aus der vornehmlich Acrylsäure enthalten-

den Phase war so vollständig, dass sich ein Rückstand in Form einer wässrigen/organischen Suspension bildete. Diese Suspension konnte leicht von den einen Filterkuchen bildenden Kristallen mit dem Vakuumnutschfilter abgetrennt werden. Es wurden nach der Wäsche mit 99,8 %-iger Acrylsäure Kristalle mit einer Ausbeute von 51 %, bezogen auf die im Edukt eingeseetzte Acrylsäure, erhalten.

Tabelle 3

Bezeichnung	Einheit	Edukt	Kristalle nach Wäsche	Kristalle vor Wäsche	Rückstand (wässrige/org. Phase)
Wasser	Gew.-%	33,7	0,8	4,4	39,3
Acrylsäure	Gew.-%	62,6	97,6	83,3	24,5
Essigsäure	Gew.-%	3,0	0,2	1,2	2,5
Propionsäure	Gew.-%	0,012	<0,01	0,014	0,06
Dimerer Acrylsäure	Gew.-%	0,277	11 mg/kg	0,3	0,2
Maleinsäureanhydrid	Gew.-%	0,17	38 mg/kg	0,1	0,5
Furfural	Gew.-%	0,0221	<0,01	<0,01	0,038
Benzaldehyd	Gew.-%	0,0272	<0,01	0,021	0,017
Acrolein	Gew.-%	0,033	<0,01	<0,01	0,014
Protoanemonin	Gew.-%	0,0158	<0,01	<0,01	0,018
Schwefelsäure	Gew.-%	-	1,3	2,3	34,5

10

#### 4. KRISTALLISATION/SCHICHTKRISTALLISATION (ZWEISUFIG)

- In einem auf 10 °C temperierten doppelwandigen Laborglasgefäß mit einem Fassungsvermögen 4 l wurden 2 l eines analog zu Beispiels 1 als obere Phase gewonnen Edukts vorgelegt. Die Zusammensetzung des Edukts ergibt sich aus Tabelle 4. In die Mitte des Laborglasgefäßes wurde ein Kühlfinger mit einer Temperatur von 10°C eingebracht, wobei der Kühlfinger zuvor kurz in 99,8 %-ige Acrylsäure zur Benetzung der Kühlfingeroberfläche getaucht wurde. Anschließend wurde der Kühlfinger und das doppelwandige Laborgefäß auf eine Temperatur von 4°C abgekühlt, so dass sich auf der des Kühlfingeroberfläche eine Kristallschicht auszubilden begann. Der Kühlfinger wurde mit 0,15°C/min auf -8°C weiter abgekühlt.
- Die an Acrylsäure verarmte Mutterlauge wurde abgelassen und die Kristalle des Kühlfingers analysiert. Anschließend wurde der Kühlfinger mit 0,2°C/min auf 2°C erwärmt, um die auf dem Kühlfinger befindliche Kristallschicht durch Schwitzen weiter aufzureinigen. Die Zusammensetzungen der Kristalle der einzelnen Schritte sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

	Summe		Schwefelsäure	Acrylsäure	Dimerer Acrylsäure	Essigsäure	Maleinsäure	Furfural	Benzaldehyd	Propionsäure	Wasser
Fraktionen	Masse (g)	Bestimmung	w (%)	w (%)	w (%)	w (%)	w (%)	w (%)	W (%)	w (%)	w (%)
Feed	1982	Analyse	2,000	88,000	1,400	2,400	0,400	0,020	0,044	0,020	11,700
Mutterlauge	1891	Bilanziert	2,034	88,357	1,427	2,436	0,408	0,02	0,045	0,02	11,908
Kristallisat vor Schwitzen	82 (bilanziert)	Bilanziert	1,433	89,426	0,922	1,822	0,250	0,012	0,019	0,018	8,174

Schwitzfraktion	67	Analyse	1,700	88,000	1,100	2,000	0,300	0,014	0,023	0,019	9,600
Kristallisat nach Schwitzen	14	Analyse	0,200	96,000	0,100	1,000	0,020	0,001	0,002	0,014	1,600

Die Vorstehenden Angaben wurden mittels Gaschromatographie und HPLC ermittelt.



## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zu Aufreinigung eines eine Doppelbindung aufweisenden, sauren Monomers, aufweisend die Schritte

(g) in eine Ausgangsmischung, beinhaltend als Ausgangsmischungsbestandteile, jeweils bezogen auf die Ausgangsmischung,

(a1) mindestens 5 Gew.-% des sauren Monomers, und entweder

(a2) mindestens 0,01 Gew.-% Wasser, oder

(a3) mindestens 0,01 Gew.-% mindestens einer Ausgangsmischungskomponente, oder

(a2) und (a3),

wobei die Summe der Gew.-%-Anteile der Ausgangsmischungsbestandteile jeweils 100 Gew.-% ergibt; wobei

(h) durch Zugabe eines Phasenbildners oder ein Salz dieses Phasenbildners oder eine Mischung von beiden unter Erhalt eines Reinigungsgemisches, woraus sich

(i) mindestens eine erste Phase und eine durch eine Phasengrenze von der ersten Phase abgegrenzte mindestens eine weitere Phase als ein Phasensystem ausbildet;

(j) Absenken der Temperatur des Phasensystems; wobei

(k) in einer der Phasen des Phasensystems ein mindestens 50 Gew.-% eines der Ausgangsmischungsbestandteile beinhalten-

der Produktkristall neben einem andern Ausgangsmischungs-  
bestandteil als ein Kristallsystem entsteht;

(1) Abtrennen der Produktkristalle.

5      2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Temperatur nur in einer Phase  
des Phasensystems abgesenkt wird.

10      3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Temperatur in der monomer-  
reichsten Phase des Phasensystems abgesenkt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das saure  
Monomer einen pH-Wert von weniger als 7 hat.

15      5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das saure  
Monomer (Meth)Acrylsäure ist.

20      6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Pha-  
senbildner eine Brönsted-Säure mit einen pH-Wert von weniger als 6  
oder ein Salz einer Brönsted-Säure oder eine Mischung daraus ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Brönsted-Säure Schwefelsäure  
oder eines ihrer Salze oder ein Mischung daraus ist.

25      8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Pha-  
senbildner bei der Zugabe flüssig ist.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Reinigungsgemisch den Phasenbildner in einer Menge im Bereich von 1 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Reinigungsgemisch, beinhaltet.

5

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mindestens ein Teil des Phasenbildners nach Bildung des Phasensystems wiedergewonnen und in Schritt (b) der Ausgangsmischung wieder zuge-  
setzt wird.

10

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Kristallsystem oder der abgetrennte Monomerkristall oder beide mindestens einem weiteren Reinigungsschritt unterzogen werden.

15

12. Vorrichtung zur Synthese eines eine Doppelbindung aufweisenden, sauren Monomers (1), aufweisend in fluidleitender Verbindung als Komponenten:

20

- i. als eine Monomersyntheseeinheit (2) aufweisend eine Gasphasenmonomersyntheseeinheit (2a) oder eine Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit (2b),
- ii. eine auf die Gasphasenmonomersyntheseeinheit (2a) folgende Quencheinheit (3),
- iii. gegebenenfalls eine auf die Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit (2b) oder auf die Quencheinheit (3) folgende erste Reinigungseinheit (4),

25

- iv. eine erste Extraktionseinheit (5), aufweisend als Bestandteile:
- 5                    (dd) eine mit der Flüssigphasenmonomersyntheseeinheit (2b) oder der Quencheinheit (3) oder mit der gegebenenfalls vorliegenden ersten Reinigungseinheit (4) verbundene Ausgangsmischungsführung (6),
- (ee) eine Phasenbildnerführung (7),
- (ff) einen die Ausgangsmischungsführung (6) und die Phasenbildnerführung (7) aufnehmenden Extraktionsbehälter (8),
- 10
- v. gegebenenfalls eine weitere mit der ersten Extraktionseinheit (5) verbundene weitere Extraktionseinheit (9) oder weitere Reinigungseinheit (10) oder beides.
- 15            13.    Vorrichtung nach Anspruch 12, wobei die Gasphasenmonomersyntheseeinheit (2a) mindestens einen Reaktore (11, 12) aufweist.
14.    Vorrichtung nach Anspruch 13, wobei mindestens einer der Reaktoren einen geträgerten Übergangsmetalloxidkatalysator (13) aufweist.
- 20
15.    Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 oder 14, wobei mindestens einer der Reaktoren ein Gasphasenreaktor ist.
16.    Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 15 mit der auf die Quencheinheit (3) folgenden ersten Reinigungseinheit (4), wobei die erste Reinigungseinheit (4) eine Destillationskolonne aufweist.
- 25

17. Vorrichtung nach Anspruch 16, wobei die Destillationskolonne in ihrem unteren Bereich einen Kolonnensumpf (14) aufweist, der mit der Ausgangsmischungsführung (6) verbunden ist.
- 5
18. Vorrichtung nach Anspruch 17, wobei die Destillationskolonne in ihrem oberen Bereich einen Kolonnenkopf (15) aufweist, der mit der Ausgangsmischungsführung (6) verbunden ist.
- 10
19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 18, wobei sich an die erste Reinigungseinheit (4) eine Spaltvorrichtung (16) für Oligomere des sauren Monomers anschließt.
- 15
20. Vorrichtung nach Anspruch 19, wobei die Spaltvorrichtung (16) in ihrem unteren Bereich einen Spaltvorrichtungssumpf (17) aufweist, der mit der Ausgangsmischungsführung (6) verbunden ist.
- 20
21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 12 bis 20 mit der auf die Quereinheit (3) folgenden ersten Reinigungseinheit (4), wobei die erste Reinigungseinheit (4) ein Kristallerzeuger ist.
- 25
22. Verfahren zu Herstellung eines eine Doppelbindung aufweisenden, sauren Monomers, wobei eine das saure Monomer und mindestens einen Synthesebestandteil beinhaltende aus mindestens einem Reaktor stammende Synthesemischung mit Wasser in Kontakt gebracht und gegebenenfalls nach mindestens einem weiteren Aufarbeitungsschritt

als eine Ausgangsmischung einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zugeführt wird.

- 5
23. Verfahren nach Anspruch 20, wobei das saure Monomer in dem mindestens einen Reaktor durch Oxidation eines mindestens eine Doppelbindung aufweisenden Kohlenwasserstoffs erhalten wird.
- 10
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 oder 21, wobei eine Vorrichtung (1) nach einem der Ansprüche 12 bis 21 zur Durchführung des Verfahrens verwendet wird.
- 15
25. Saures Monomer erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 24.
- 20
26. Fasern, Formkörper, Filme, Schäume, superabsorbierende Polymere, Spezialpolymere für die Bereiche Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredelung oder Papierherstellung oder Hygieneartikel, mindestens basierend auf oder beinhaltend ein saures Monomer nach Anspruch 25.
- 25
27. Verwendung eines sauren Monomeren nach Anspruch 25 in oder zur Herstellung von Fasern, Formkörpern, Filmen, Schäumen, superabsorbierenden Polymeren oder Hygieneartikeln, Detergentien oder Spezialpolymere für die Bereiche Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredelung oder Papierherstellung.

- |    |    |                             |
|----|----|-----------------------------|
|    | 21 | Produkt/Kristallführung     |
|    | 22 | Phasenbildnertank           |
|    | 23 | Edukteinlass                |
|    | 24 | Reinproduktauslass          |
| 5  | 25 | Rückstandsführung           |
|    | 26 | Phasenbildneraufbereitung   |
|    | 27 | Reinigungsrückstandsführung |
|    | 28 | Rückstandsabführung         |
|    | 29 | Kristaller                  |
| 10 | 30 | Kristallsuspensionsführung  |
|    | 31 | Waschkolonne                |
|    | 32 | Mutterlaugenführung         |
|    | 33 | Produktphasenführung        |
|    | 34 | Erster Flashbehälter        |
| 15 | 35 | Wertstoffführung            |
|    | 36 | Schwersiederführung         |
|    | 37 | Weiterer Flashbehälter      |

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zu Aufreinigung eines eine Doppelbindung aufweisenden, sauren Monomers, aufweisend die Schritte

- 5           (a)    in eine Ausgangsmischung, beinhaltend als Ausgangsmischungsbestandteile, jeweils bezogen auf die Ausgangsmischung,
- (a1)   mindestens 5 Gew.-% des sauren Monomers, und  
              entweder
- 10           (a2)   mindestens 0,01 Gew.-% Wasser, oder
- (a3)   mindestens 0,01 Gew.-% mindestens einer Ausgangsmischungskomponente, oder
- (a2) und (a3),
- wobei die Summe der Gew.-%-Anteile der Ausgangsmischungsbestandteile jeweils 100 Gew.-% ergibt; wobei
- 15           (b)    durch Zugabe eines Phasenbildners oder ein Salz dieses Phasenbildners oder eine Mischung von beiden unter Erhalt eines Reinigungsgemisches, woraus sich
- (c)    mindestens eine erste Phase und eine durch eine Phasengrenze von der ersten Phase abgegrenzte mindestens eine weitere Phase als ein Phasensystem ausbildet;
- 20           (d)    Absenken der Temperatur des Phasensystems; wobei
- (e)    in einer der Phasen des Phasensystems ein mindestens 50 Gew.-% eines der Ausgangsmischungsbestandteile beinhalten-
- 25           der Produktkristall neben einem andern Ausgangsmischungsbestandteil als ein Kristallsystem entsteht;



(f) Abtrennen der Produktkristalle sowie

5 eine Vorrichtung zur Synthese eines eine Doppelbindung aufweisenden, sauren Monomers, ein Verfahren zur Herstellung eines eine Doppelbindung aufweisenden, sauren Monomers, ein eine Doppelbindung aufweisendes, saures Monomer erhältlich durch dieses Verfahren, Fasern, Formkörper, Filme, Schäume, superabsorbierende Polymere und andere Spezialpolymere basierend auf oder beinhaltend dieses saure Monomer, die Verwendung dieses sauren Monomers in oder zur Herstellung von Fasern, Formkörper, Filmen, Schäumen, superabsorbierenden Polymeren oder anderen Spezialpolymeren.

10

Fig. (1)

Fig. 1

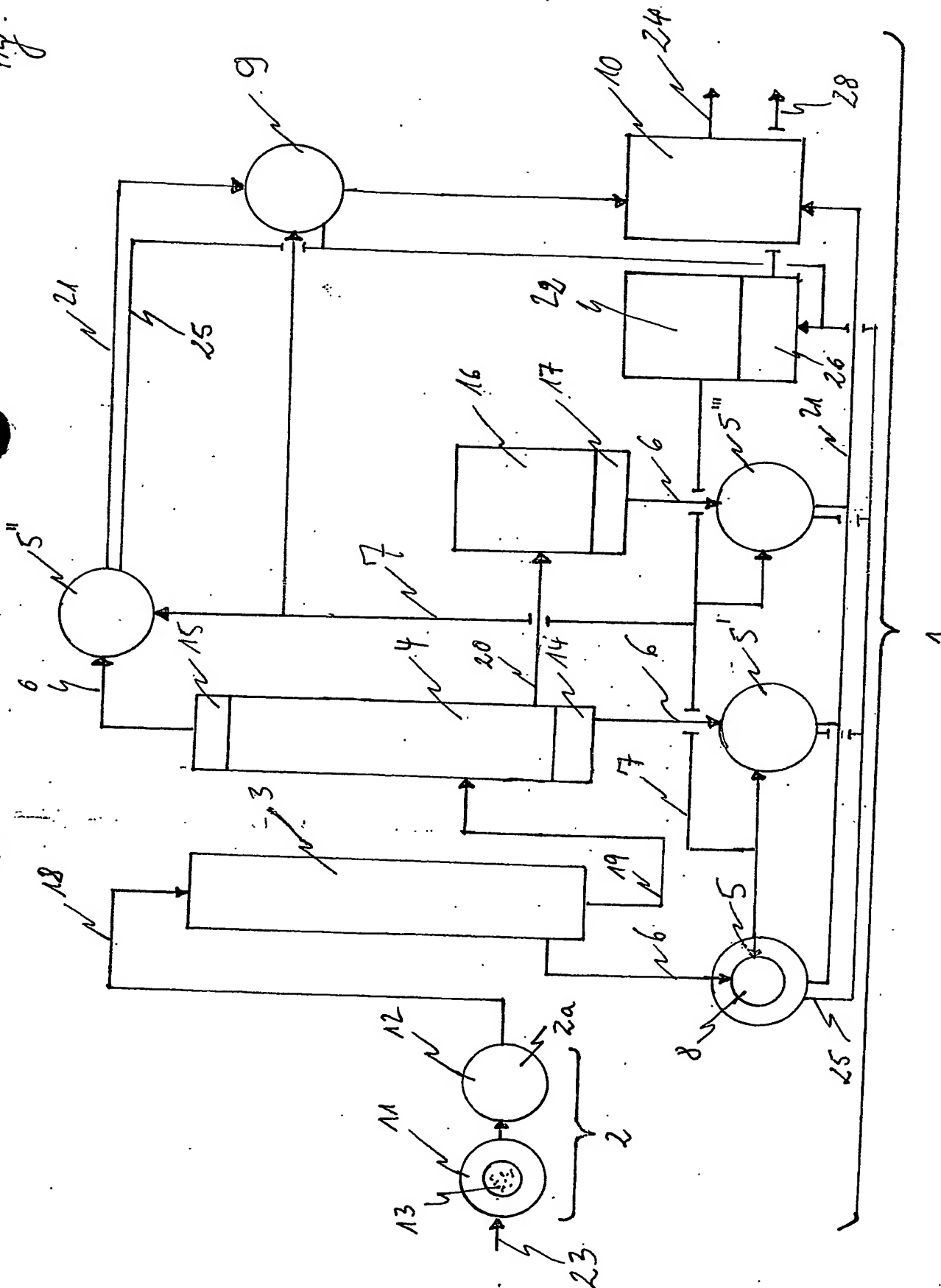




Fig. 3

